

1. Über die optische Wirkung
der Anellierung bei o-Oxyazokörpern.
2. Zur Kenntnis der Additionsreaktionen
der Thiocarbonylverbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ELLINOR BERG

aus Honnef (Rh.) – Deutschland

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548827_0009

1. Über die optische Wirkung
der Anellierung bei o-Oxyazokörpern.
2. Zur Kenntnis der Additionsreaktionen
der Thiocarbonylverbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ELLINOR BERG

aus Honnef (Rh.) – Deutschland



BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H. Dahn.

Basel, den 5. Juli 1955.

Prof. Dr. L. Vonderschmitt,
Dekan.

Frl. *Ellinor Berg* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 5. Juli 1955 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 5. Juli 1955 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

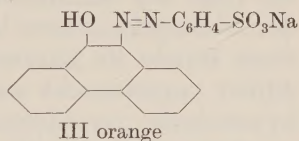
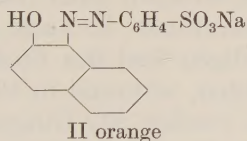
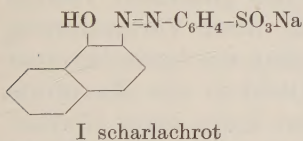
- „1. *Über die optische Wirkung der Anellierung bei o-Oxyazokörpern.*
2. *Zur Kenntnis der Additionsreaktionen der Thiocarbonylverbindungen.*“

kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Zum Anellierungseffekt bei o-Hydroxy-azokörpern.

Bei der Einwirkung von p-Phenylhydrazinsulfosäure auf β -Naphthochinon entsteht der mit β -Naphtolorange (II) isomere Azofarbstoff I¹⁾. Dieses Produkt ergibt auf Wolle ein schönes Scharlachrot. Es ist also beachtlich tiefer farbig als β -Naphtolorange.

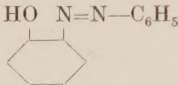
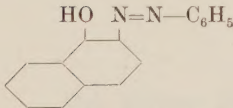
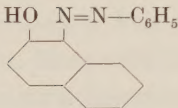
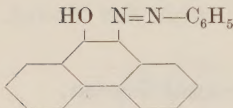


Kondensiert man aber Phenylhydrazinsulfosäure mit Phenanthrenchinon, so ist der nun entstehende Azofarbstoff III nur ganz wenig tiefer farbig als das β -Naphtolorange und auffallend heller farbig als der Farbstoff I aus β -Naphthochinon. Die angulare Anellierung eines dritten Benzolrings hat gegenüber II den subjektiven Farbeindruck nur ganz schwach bathochrom, gegenüber I aber erheb-

¹⁾ Das viel diskutierte Problem der Tautomerie zwischen o-Hydroxyazoform und Chinonphenylhydrazonform (Wasserstoffbrücke) braucht an dieser Stelle wohl nicht behandelt zu werden.

lich hypsochrom beeinflusst. Diese im Rahmen einer kleinen koloristischen Experimentalarbeit ermittelten Tatsachen²⁾ veranlassten uns, dieses Phänomen etwas genauer zu untersuchen.

Der Grundkörper der ganzen Reihe ist das o-Hydroxyazobenzol, dessen Absorption bereits von *R. Kuhn & F. Bür* ausgemessen worden ist³⁾. Wir haben nun auch die Maxima des 1-Benzolazo-2-naphtols, des 2-Benzolazo-1-naphtols (β -Naphtochinon-phenylhydrazon) und des 10-Benzolazo-9-phenanthrols (Phenanthrenchinon-phenylhydrazon) ausgemessen:

	Lösungsfarbe (in Benzol)	$\lambda_{\max}$ (m μ)
	gelb	385 (in Eisessig)
	rot	497 (in Benzol)
	orange	476 (in Benzol)
	orange	483 (in Benzol)

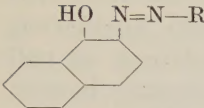
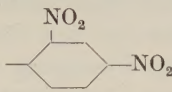
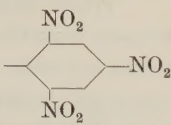
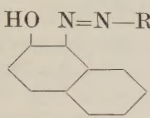
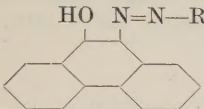
Das Ergebnis der Messungen entspricht etwa dem, was man den subjektiven Farbeindrücken nach zu erwarten geneigt ist. Dies war aber nicht mit Sicherheit vorauszusehen. Man muss nämlich mit Rückschlüssen von der subjektiven Farbe auf die Lage des Maximums äusserst vorsichtig sein. Die subjektive Farbe wird nicht nur durch die Lage des Maximums, sondern auch durch den gesamten Verlauf der Absorptionskurve beeinflusst. So kann z. B. durch Verbreiterung einer Bande im kurzwelligen Teil des Spektrums ein bathochromer Effekt vorgetäuscht werden, während in Wirklichkeit das Maximum hypsochrom verschoben worden ist. Umgekehrt kann beim Breiterwerden einer langwelligen Bande scheinbar ein hypsochromer Effekt eintreten, obwohl das Maximum nach längeren Wellen vorgerückt ist.

Wir sehen also, dass beim Übergang vom o-Hydroxy-azobenzol zum 2-Benzolazo-1-naphtol die Anellierung (in 3,4-Stellung des 2-Hydroxyazobenzols) einen bathochromen Effekt von 112 m μ hervorruft. Beim Übergang zum 1-Benzolazo-2-naphtol (Anellierung in 5,6-Stellung) ist der bathochrome Effekt mit 91 m μ um 21 m μ

²⁾ *R. Wizinger* 1942 (unveröffentlicht). — Zu Farbstoff I s. auch *H. E. Fierz-David, L. Blangey & H. Kaul*, *Helv.* **29**, 1777 (1946).

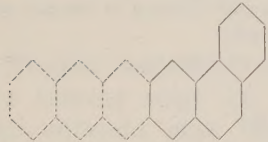
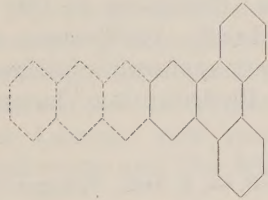
³⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **516**, 143 (1935).

schwächer. Doppelte Anellierung führt zum 10-Benzolazo-9-phenanthrol; vom 1-Benzolazo-2-naphtol aus hat dieser Schritt den geringfügigen bathochromen Effekt von 6 $m\mu$ zur Folge, vom 2-Benzolazo-1-naphtol sogar einen hypsochromen Effekt von 14 $m\mu$.

	$R = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---NO}_2$		
	505 $m\mu$	501 $m\mu$	490 $m\mu$
			
	490 $m\mu$	ca. 480 $m\mu$	475 $m\mu$
			
	492 $m\mu$	494 $m\mu$	476 $m\mu$

Die Angaben beziehen sich auf Lösungen in Benzol.

Die gleichen Beziehungen kehren wieder bei den Derivaten mit Nitrogruppen in 4-, 2,4-, 2,4,6-Stellung der Benzolazogruppe. Noch nicht beschrieben sind u. W. das 2',4'-Dinitro- und 2',4',6'-Trinitro-benzolazo-1-naphtol und -phenanthrol. Die übrigen Azokörper sind schon dargestellt worden, doch waren die Maxima noch zu messen.

Reihe des	Naphtalins	Anthracens	Tetracens	Pentacens
				
Effekt (in Å)	+ 60	- 186	- 210	- 245
				
Effekt (in Å)	- 70	- 100	- 110	- 125
				

Es wäre verfrüht, beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis aus diesem doch noch sehr knappen Material schon bestimmte theoretische

Aussagen ableiten zu wollen. Zuvor müsste die Untersuchung auf eine viel breitere Basis gestellt und vor allem ermittelt werden, inwieweit ausser dem Anellierungseffekt noch andere Momente, insbesondere solche sterischer Art mitwirken.

Doch darf auch jetzt schon auf die analoge Erscheinung hingewiesen werden, dass bei den Acenen angulare Anellierung hypsochrom wirken kann. Beim Übergang vom Naphtalin zum Phenanthren tritt noch ein schwacher bathochromer Effekt ein, die zweite Anellierung zum Triphenylen wirkt schon hypsochrom. Vom Anthracen ab ruft schon die erste Anellierung (in 1,2-Stellung) Hypsochromie hervor, die beim Tetracen und Pentacen noch ausgeprägter wird⁴⁾.

Experimentelles. 2-[2',4'-Dinitrobenzolazo]-1-naphtol (β -Naphtochinon-2,4-dinitrophenylhydrazon): Lösungen von 3,2 g β -Naphtochinon und von 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in siedendem Eisessig vereinigen. Nach $\frac{1}{2}$ Std. abfiltrieren. Aus Nitrobenzol rote, grünlich glänzende Kristalle. Smp. 274—275° (u. Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Lösung in Benzol orange, in Pyridin rot, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure dunkelgrün.

$C_{16}H_{10}O_5N_4$ Ber. N 16,56% Gef. N 16,64%

2-[2',4',6'-Trinitrobenzolazo]-1-naphtol (β -Naphtochinon-2,4,6-trinitrophenylhydrazon): Analog aus 3,2 g β -Naphtochinon und 5,2 g Trinitrophenylhydrazin; 10 Min. kochen; grössten Teil des Eisessigs abdestillieren. Aus Ameisensäure rote glänzende Nadeln. Smp. 236—237° (u. Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Lösung in Benzol und Pyridin orange, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure grün.

$C_{16}H_9O_7N_5$ Ber. N 18,27% Gef. N 18,33%

9-Hydroxy-10-[2',4'-dinitrobenzolazo]-phenanthren (Phenanthrenchinon-2,4-dinitrophenylhydrazon): Analog aus 4,2 g Phenanthrenchinon und 4 g Dinitrophenylhydrazin. Aus Toluol rote glänzende Nadeln. Smp. 324—325° (u. Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Lösung in Benzol gelb, in alkohol. NaOH violettblau, in konz. Schwefelsäure violett.

$C_{20}H_{12}O_5N_4$ Ber. N 14,43% Gef. N 14,50%

9-Hydroxy-10-[2',4',6'-trinitrobenzolazo]-phenanthren (Phenanthrenchinon-2,4,6-trinitrophenylhydrazon): Analog aus 4,2 g Phenanthrenchinon und 4,8 g Trinitrophenylhydrazin. Umkristallisieren aus Toluol und Petroläther. Ziegelrote, glänzende Kristalle. Smp. 284° (u. Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Lösung in Benzol gelb, in alkohol. NaOH blau, in konz. Schwefelsäure blautichig rot.

$C_{20}H_{10}O_7N_5$ Ber. N 16,16% Gef. N 16,14%

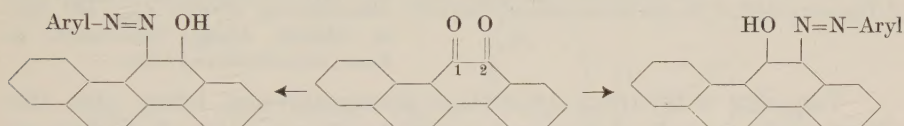
Zusammenfassung.

1-Hydroxy-2-arylazonaphtaline sind tieferfarbig als die entsprechenden 2-Hydroxy-1-arylazonaphtaline. Übergang in die analogen 9-Hydroxy-10-arylazophenanthrene durch Anellierung eines Benzolrings wirkt bezogen auf die 2-Hydroxy-1-arylazonaphtaline nur sehr schwach bathochrom, bezogen auf die 1-Hydroxy-2-arylazonaphtaline aber beachtlich hypsochrom.

⁴⁾ Nach E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 84, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1952.

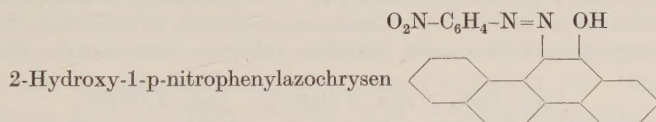
Zur Kenntnis der Chrysenchinonphenylhydrazone.

Während beim Umsatz eines Arylhydrazins mit Phenanthrenchinon sich infolge des symmetrischen Baus des Chinons nur ein o-Hydroxyazokörper bilden kann, scheinen beim 1,2-Chrysenchinon zwei Möglichkeiten gegeben, nämlich entweder die Bildung eines 1-Hydroxy-2-arylazokörpers oder umgekehrt eines 1-Arylazo-2-hydroxykörpers:



Das Chrysenchinon-phenylhydrazon ist zwar schon beschrieben worden¹⁾, doch ist nicht abgeklärt, welches der beiden denkbaren Isomeren vorliegt.

Erfreulicherweise ist heute das 2-Hydroxychrysen technisch zugänglich²⁾. So liess sich die eben skizzierte Frage sehr leicht entscheiden. Wir kuppelten einerseits diazotiertes p-Nitranilin mit 2-Hydroxychrysen und kondensierten anderseits Chrysenchinon mit p-Nitrophenylhydrazin. Das erste Produkt muss naturnotwendig folgende Konstitution besitzen:



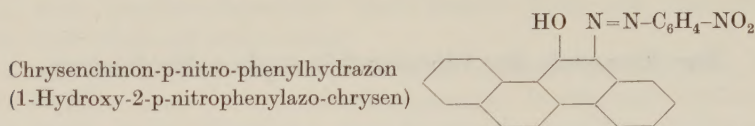
Das Produkt schmilzt bei 245–246° unter Zersetzung; die rote benzolische Lösung zeigt ein Maximum bei 519 m μ ; mit alkoholischem Alkali entsteht eine blaue Lösung; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot.

Deutlich verschieden ist das Umsetzungsprodukt von Chrysenchinon mit p-Nitrophenylhydrazin. Es schmilzt bei 257–258° unter Zersetzung. Die benzolische Lösung ist nur orange-gelb mit einem Maximum bei 512 m μ ; mit alkoholischem Alkali entsteht eine violett-blaue Lösung; mit konzentrierter Schwefelsäure tritt blauviolette Halochromie auf. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate ergibt

¹⁾ A. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **311**, 262 (1900).

²⁾ Für die liebenswürdige Überlassung des Präparates sprechen wir der CIBA Aktiengesellschaft unseren verbindlichen Dank aus.

eine deutliche Depression. Infolgedessen muss man dem Nitrophenylhydrazon die isomere Konstitution zuschreiben:



Der Vollständigkeit halber haben wir auch noch das Di- und Trinitrophenylhydrazon dargestellt:

Chrysenchinoxalin-dinitrophenylhydrazon
(1-Hydroxy-2-[2',4'-dinitrobenzylazo]-chrysen):

Rote Nadeln, Smp. 322–323° (u. Zers.).
Benzollösung orangegelb, λ_{max} 486 m μ ;
in alkohol. NaOH: blau; in konz.
Schwefelsäure: blaviolett.

Chrysenchinoxalin-trinitrophenylhydrazon
(1-Hydroxy-2-[2',4',6'-trinitrobenzylazo]-chrysen):

Rote Nadeln, Smp. 280–281° (u. Zers.).
Benzollösung orange, λ_{max} 443 m μ ;
in alkohol. Alkali: blaviolett; in
konz. Schwefelsäure: blau.

Von den 9-Hydroxy-10-arylazo-phenanthrenen leiten sich die Chrysenchinoxalin-arylhydrazone ab durch Anellierung eines Benzolringes in 1,2-Stellung, die 2-Hydroxy-1-arylazo-chrysen aber durch Anellierung in 7,8-Stellung. Die Diskussion der Anellierungseffekte erscheint noch verfrüht.

Experimentelles. 2-Hydroxy-1-[4'-nitrobenzylazo]-chrysen: Eine Lösung von 2,5 g 2-Hydroxychrysen in 100 cm³ Pyridin wird mit der Diazoniumsalzlösung aus 1,3 g p-Nitranilin, 5 cm³ Wasser, 3 cm³ konz. Salzsäure und 0,8 g Natriumnitrit versetzt. Nach ½ Std. wird der Farbstoff abfiltriert und aus Pyridin-Wasser (2:1) umkristallisiert. — Dunkelrotes Pulver, Smp. 245–246° (u. Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. N 10,68% Gef. N 10,41%

1-Hydroxy-2-[4'-nitrobenzylazo]-chrysen (Chrysenchinoxalin-4-nitrophenylhydrazon). 0,52 g Chrysenchinoxalin und 0,31 g p-Nitrophenylhydrazin in siedendem Eisessig lösen; Lösungen vereinigen; 30 Min. unter Rückfluss erhitzen: Rote Nadeln. Smp. 257–258° (u. Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. N 10,68% Gef. N 10,79%

1-Hydroxy-2-[2',4'-dinitrobenzylazo]-chrysen (Chrysenchinoxalin-2,4-dinitrophenylhydrazon). Analog dem Vorigen aus 0,52 g Chrysenchinoxalin und 0,40 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin 1 Std. kochen: Rote Nadeln. Smp. 322–323° (u. Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$ Ber. N 12,78% Gef. N 12,79%

1-Hydroxy-2-[2',4',6'-trinitrobenzylazo]-chrysen (Chrysenchinoxalin-2,4,6-trinitrophenylhydrazon). Analog aus 0,52 g Chrysenchinoxalin und 0,49 g Trinitrophenylhydrazin 3 Std. kochen: Feine rote Nadeln. Smp. 280–281° (u. Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_5$ Ber. N 14,49% Gef. N 14,35%

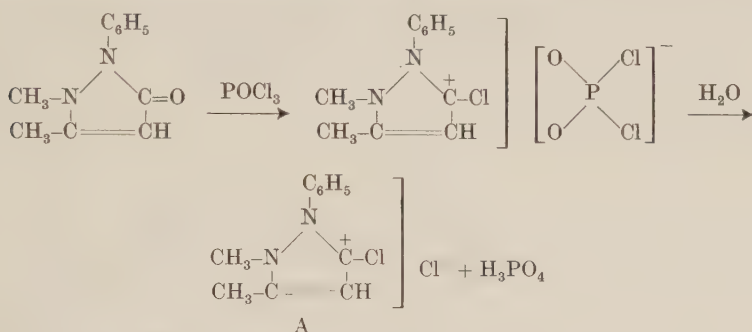
Zusammenfassung.

Es wird ermittelt, dass beim 1,2-Chrysenchinoxalin die Arylhydrazonbildung in 2-Stellung erfolgt.

Zur Kenntnis der Additionsreaktionen der Thiocarbonylverbindungen.

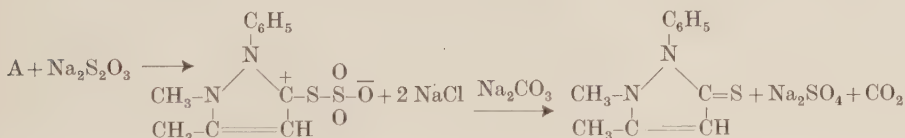
Im zweiten Teil der unverkürzten Fassung werden einige Beiträge zum Mechanismus der Additionsreaktionen der polarisierten Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe geliefert.

Zunächst wird die Bildung von Antipyrinchlorid (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-chlorpyrazolium-chlorid) aus Antipyrin und Phosphorochlorid aufgeklärt und die Methode verbessert:

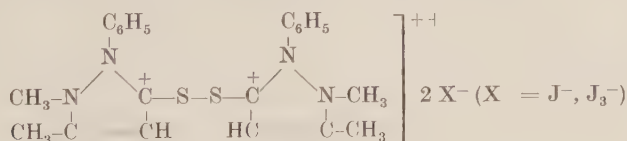


Sodann wird die Austauschbarkeit des Chlors im 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-chlorpyrazoliumion A näher untersucht. Es wird festgestellt, dass dieses nur durch stark nukleoaffine Partikel, wie Hydroxylion, Sulfhydrat u. ä., austauschbar ist, nicht aber gegen Jodion.

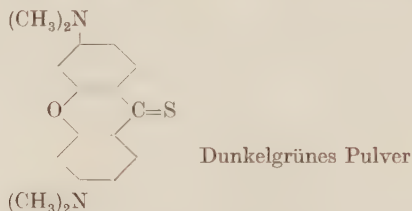
In diesem Zusammenhang wird das Verfahren zur Darstellung von Thiopyrin aus Antipyrinchlorid und Natriumthiosulfat wesentlich verbessert.



Die Einwirkung von Halogen auf Thiopyrin wird studiert. Mit Jod bildet sich Dithiopyrin-dijodid bzw. -hexajodid:



Das von *A. Michaelis* und *H. Bindewald* aus Thiopyrin und Chlor bzw. Brom in Chloroform erhaltene Thiopyrindichlorid bzw. -dibromid geht in wässriger Lösung in Bis-thiopyrindichlorid bzw. -dibromid über, wobei nebenher ein Teil des Thiopyrins oxydiert wird. Beim Thioharnstoff und Diphenylthioharnstoff lassen sich die analogen Reaktionen nur zum kleinsten Teil durchführen wegen der Schwerlöslichkeit bzw. Zersetzlichkeit der Halogenadditionsprodukte. Tetraphenylthioharnstoff addiert Jod nicht. Es wurde versucht, auch beim Michler'schen Thioketon, beim Thiocumarin und N-Methylthioacridon die analogen Reaktionen durchzuführen. Das Michler'sche Thioketon liefert mit Halogen und sauren Oxydationsmitteln tiefblaue Farbsalze. Die Reaktionen verlaufen aber viel komplizierter, als vorauszusehen war. Das gleiche gilt für Thiocumarin und N-Methyl-thioacridon. Es gelang, das stark basische Tetramethyl-diamino-thioxanthon zu synthetisieren (über das Tetramethyldiaminoxanthendichlorid mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ analog zum Thiopyrin):



Da die Ausbeuten aber nur gering waren und im Hinblick auf den undurchsichtigen Verlauf der Reaktionen der erwähnten Thiocarbonylverbindungen wurde von einer weiteren Fortsetzung dieser Untersuchung zugunsten des ersten Teiles Abstand genommen.

Curriculum vitae.

Als Tochter der Eheleute Robert Berg und Henriette, geb. Krum, wurde ich, *Ellinor Berg*, am 3. April 1925 in Honnef (Rh.) geboren. Von Ostern 1931 an besuchte ich verschiedene Schulen, zuletzt die Oberschule in Bonn, die ich im März 1943 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Im Sommersemester 1943 immatrikulierte ich mich an der Universität Bonn zum Studium der Chemie, woselbst ich drei Semester absolvierte. Nach Abschluss des Sommersemesters 1944 musste ich alsdann infolge der Kriegsverhältnisse die Universität verlassen, und es gelang mir erst nach vierjähriger Unterbrechung, im Sommersemester 1948, das Chemiestudium an der Universität Basel erneut aufzunehmen.

Hier konnte ich das Grundstudium abschliessen und befasste mich anschliessend mit vorliegender Arbeit, die unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger ausgeführt und im Frühjahr 1955 zum Abschluss gebracht wurde.

Tag des Doktorexamens: 8. Juli 1955.

